

10/574192

1 IAP20 Rec'd PCT/PTO 28 MAR 2006

Beschreibung

Keramisches Vielschicht-Bauelement und Verfahren zu dessen Herstellung

5

Die Erfindung betrifft ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramikschichten und kupferhaltiger, als Innenelektroden dienender Elektrodenschichten, wobei die Innenelektroden an

10 Außenkontakte angeschlossen sind, welche an einander gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu der Schichtanordnung angeordnet sind, wobei die an verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen Innenelektroden ineinander greifen. Ein solches Bauelement bzw. Verfahren zu dessen 15 Herstellung ist z. B. aus der Druckschrift DE 20023051.4 bekannt.

Des weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung des genannten Vielschicht-Bauelements.

20

Aus der Druckschrift DE 9700463 ist ein Verfahren zur Herstellung von Grünfolien für piezokeramische Vielschichtbauelemente mit Ag/Pd-Innenelektroden bekannt, bei dem ein Piezokeramikpulver vom Typ PZT (PZT = Bleizirkonattitanat) 25 eingesetzt wird.

Das Material bzw. das Verfahren zum Einbrennen der an die Innenelektroden kontaktierten Außenelektroden sollte im Prinzip so gewählt werden, daß einerseits das Elektrodenmetall nicht 30 oxidiert und andererseits die Keramik nicht reduziert wird.

Daher wird in der Regel ein Edelmetall bzw. eine Edelmetalllegierung als Elektrodenmaterial verwendet.

In der Druckschrift DE 19945933 ist z. B. ein Verfahren zur 35 Herstellung von Außenelektroden bei piezokeramischen Bauelementen auf der Basis der PZT-Keramik und der Ag/Pd-Innenelektroden beschrieben. Die Kontaktierung der Ag/Pd-

Innenelektroden erfolgt mit einer Metallpaste mit einem Silbergehalt von > 65 % und einem organischen Binder, die bei ca. 700°C eingebrannt wird. Der Einbrand der Metallpaste wird in der Luftatmosphäre durchgeführt, da in dem organischen Paste 5 stenbinder enthaltene aromatische Verbindungen unter reduzierenden Bedingungen nicht vollständig zersetzt werden können. Dieses Verfahren ist jedoch für ein Vielschicht-Bauelement mit PZT-Keramik und kupferhaltigen Innenelektroden nicht geeignet, da bei den üblichen Entbinderungs- bzw. Einbrandtemperaturen nur unter einem bestimmten sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck von $< 10^{-2}$ Pa einerseits die PZT-Keramik nicht reduziert und andererseits metallisches Kupfer zugleich nicht oxidiert wird. Daher können die Ag/Pd-Außenelektroden 10 in einem keramischen Vielschicht-Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden nicht verwendet werden.

Mit einem aus der Druckschrift DE 20023051 U1 bekannten Bauelement gelingt es, den Nachteil der Kostenbelastung bei piezokeramischen Vielschichtbauelementen auf der Basis einer 20 PZT-Keramik und Ag/Pd-Innenelektroden zu vermeiden, indem anstelle der teuren Ag/Pd-Innenelektroden kupferhaltige Innenelektroden verwendet werden. In dieser Druckschrift ist jedoch nicht erwähnt, welches Material zum Einbrennen von 25 Außenelektroden in einem piezokeramischen Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden geeignet ist.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit Innenelektroden und Außenkontakte zur Kontaktierung der Innenelektroden anzugeben, in dem die 30 Haftfestigkeit der Außenkontakte ausreichend hoch ist, sowie Verfahren zu dessen Herstellung, bei dem die Keramik nicht reduziert wird und bei dem weder Innen- noch Außenelektroden oxidiert.

35 Die Aufgabe der Erfindung wird bei einem Bauelement der eingangs genannten Art durch das Kennzeichen von Anspruch 1 und durch das Verfahren gemäß Anspruch 11 gelöst.

Die Erfindung gibt ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramikschichten und als Innenelektroden dienender kupferhaltiger Elektrodenschichten, wobei die Innenelektroden an Außenkontakte angeschlossen sind. Die Außenkontakte sind an einander gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu der Schichtanordnung angeordnet, wobei die zu verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen Innenelektroden ineinander greifen. Das Vielschicht-Bauelement ist dadurch gekennzeichnet, daß die Außenkontakte metallisches Kupfer enthalten, wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel mindestens 50 N beträgt.

15 Die Keramikschichten werden vorzugsweise aus keramischen Grünfolien hergestellt, die einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten, und können eine ferroelektrische Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3 , insbesondere vom PZT-Typ $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$, umfassen.

20 Die Erfindung gibt ferner ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Bauelements an, bei dem die Entbinderung bei einer Temperatur $\leq 300^\circ C$ durchgeführt bzw. komplett abgeschlossen wird. Die Entbinderung erfolgt im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf, wobei der Wasserdampfpartialdruck so eingestellt wird, daß der ihm entsprechende Sauerstoffpartialdruck bei der gegebenen Temperatur zwischen den Gleichgewichtspunkten von Cu/Cu_2O und $PbTiO_3/Pb$ liegt. Der Gleichgewichtspunkt entspricht einem solchen Sauerstoffpartialdruck, bei dem sowohl ein reduziertes Metall als auch eine diesem Metall entsprechende Metallverbindung thermodynamisch stabil sind und koexistieren können, ohne ineinander zu übergehen.

35 Erfindungsgemäß wird der Pastenbinder in einer reduzierten Atmosphäre von z. B. $< 10^{-2}$ Pa bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur $\leq 300^\circ C$ vollständig gespaltet, da bei

höheren Entbinderungstemperaturen der für die Verbrennung des im organischen Binder enthaltenen Kohlenstoffs unzureichende Sauerstoff zum Teil aus der Gitterstruktur der Keramik herausgezogen wird, was die Eigenschaften der Keramikschichten 5 beeinträchtigt.

Eine vollständige Spaltung organischer Anteile wird erfundungsgemäß dadurch ermöglicht, daß die Entbinderung im Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf durchgeführt 10 wird, wobei eine hydrolytische Spaltung zustande kommt. Der Zusatz des Wasserdampfs bewirkt, daß der Sauerstoffpartialdruck thermodynamisch bedingt absinkt, wobei der Sauerstoffpartialdruck einen gewissen Wert jedoch nicht unterschreitet, bei dem die Keramik reduktiv zu degradieren anfängt.

15 Andererseits überschreitet der Sauerstoffpartialdruck auch nicht einen bestimmten Wert, bei dem bei der gegebenen Temperatur das metallische Kupfer anfängt zu oxidieren.

20 Der Sauerstoffpartialdruck wird also so niedrig gewählt, daß die Reduktionsprozesse in der Keramik noch hinreichend gehemmt sind und gleichzeitig das in der Metallpaste enthaltene Kupfer nicht mehr oxidiert.

25 Der Sauerstoffpartialdruck wird nicht nur beim Entbinderungsprozeß, sondern auch beim Einbrand der Metallpaste so gehalten bzw. zu jedem Zeitpunkt entsprechend der Temperatur derart angepaßt, daß er im $p(T)$ -Diagramm bei jeder Prozeßtemperatur zwischen den Gleichgewichtspunkten von $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ und 30 Pb/PbO liegt.

Der Kupferanteil in der Metallpaste ist vorzugsweise > 70%. Als organischer Pastenbinder wird vorzugsweise Acrylharzbinder verwendet.

35 Die Erfindung ermöglicht die Verwendung einer (kupferhaltigen) Metallpaste mit einem organischen Pastenbinder zur

Herstellung von Außenkontakte in einem piezokeramischen Bauelement mit kupferhaltigen Innenelektroden.

Zur Herstellung von Außenkontakte wird vorzugsweise eine 5 kupferhaltige Metallpaste mit Kupfergehalt von > 70 m%, z. B. 78 m%, einem Glasfluß und einem organischen Binder, z. B. Acrylharzbinder, verwendet.

Der Glasfluß (Glasfritte) besteht vorzugsweise im 10 wesentlichen aus PbO und SiO₂, kann jedoch auch weitere Bestandteile, z. B. Na₂O, Al₂O₃ und BaO aufweisen. Der Anteil des Glasflusses in der Metallpaste ist vorzugsweise kleiner als 5 m%. Die Zusammensetzung und der Anteil des Glasflusses werden so gewählt, daß die in der Metallpaste der 15 Außenkontakte enthaltene Glasfritte teilweise in die Keramik eindiffundiert und dadurch die Haftfestigkeit der Außenkontakte an den Stapelseiten erhöht.

Zunächst wird in einem an sich bekannten Verfahren ein Stapel 20 übereinander liegender Elektrodenschichten, die in einem fertigen Bauteil den Innenelektroden entsprechen, und Schichten aus einem Keramikmaterial erzeugt. Die Elektrodenschichten bestehen aus einer kupferhaltigen Metallpaste und können z. B. in einem Siebdruckverfahren auf die Schichten aus einem 25 Keramikmaterial aufgetragen werden.

Die kupferhaltige Metallpaste wird ferner z. B. in einem Siebdruckverfahren auf einander gegenüberliegende Seiten des Stapels der übereinander liegenden Innenelektroden und 30 Keramiksichten aufgebracht.

Die Metallpaste wird in einer feuchten Stickstoffatmosphäre in einem gasdichten Ofen bei einer Temperatur $\leq 300^{\circ}\text{C}$ entbindert und anschließend bei einer höheren Temperatur 35 gesintert.

Das Einbrennen der kupferhaltigen Metallpaste wird vorzugsweise zwischen 700 und 860°C durchgeführt.

Um Reduktion des in der Keramik enthaltenen Bleioxids zu verhindern, können bei der Herstellung eines erfindungsgemäßen Bauelements Gitterunterlagen aus metallischem Kupfer verwendet werden, die gleichzeitig als Gettermaterial dienen.

10 Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der dazugehörigen Figuren näher erläutert. Die Figuren zeigen anhand schematischer und nicht maßstabsgetreuer Darstellungen verschiedene Ausführungsbeispiele der Erfindung. Gleiche oder gleich wirkende Teile sind mit gleichen 15 Bezugszeichen bezeichnet. Es zeigen

Figur 1 den Aufbau eines erfindungsgemäßen Bauelements in perspektivischer Darstellung

20 Figur 2 in halb-logarithmischer Darstellung die Abhängigkeit des unter der Zudosierung des Wasserdampfes einzustellenden Sauerstoffpartialdruckes von der Temperatur und die Gleichgewichtskurven von Cu/Cu₂O und Pb/PbTiO₃

25 In Figur 1 ist ein keramisches Bauelement mit erfindungsgemäß kupferhaltigen Außenkontakten AK1 und AK2 schematisch gezeigt. An den ersten Außenkontakt AK1 sind erste kupferhaltige Innenelektroden IE1 angeschlossen. An den 30 zweiten Außenkontakt AK2 sind zweite kupferhaltige Innenelektroden IE2 angeschlossen. Die Innenelektroden sind voneinander durch Keramikschichten KS getrennt.

Die Keramikschichten KS weisen vorzugsweise piezoelektrische 35 Eigenschaften auf und sind z. B. auf der Basis der Keramik des PZT-Typs hergestellt.

Das dargestellte Bauelement realisiert insbesondere einen Piezoaktor. Die übereinander gestapelten Elektrodenschichten und Keramikschichten werden als Piezostack bezeichnet.

5 Die eingearbeiteten Außenkontakte AK1, AK2 sind vorzugsweise zwischen 10 und 20 μm , z. B. 15 μm dick. Es kann aber auch eine andere Dicke der Außenkontakte gewählt werden.

Die Außenkontakte und/oder Innenelektroden weisen vorzugsweise einen bestimmten Keramik-Anteil, der vorzugsweise kleiner als 50 m% (m% = Massenprozent) ist, in einer bevorzugten Variante der Erfindung zwischen 10 und 50 m% liegt und insbesondere 40 m% beträgt, auf. Der Keramik-Anteil weist dabei Keramikpartikel mit einer bestimmten Korngröße, z. B. mit einer mittleren Korngröße zwischen 0,2 und 0,6 μm auf.

Der Keramik-Anteil in der Metallpaste verhindert insbesondere Rißbildung und Abhebung des Außenkontakte vom Piezostack, welche sich aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungseigenschaften des Keramikmaterials und des metallischen Kupfers ergeben.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Keramik des PZT-Typs beträgt im Temperaturbereich zwischen der Raumtemperatur und der Curie-Temperatur ca. 1,5 - 2,0 ppm/K, während metallisches Kupfer im entsprechenden Temperaturbereich einen wesentlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten von ca. 19 ppm/K aufweist. Durch Zumischung des Keramikmaterials in die Metallpaste wird das Ausdehnungsverhalten des Außenkontakte an das Ausdehnungsverhalten des Keramikstapels sowohl während der Prozessierung des Bauteils als auch für dessen spätere Anwendungen im spezifizierten Temperaturbereich von z. B. -50°C bis +150°C, wobei z. B. durch Anlegen eines elektrischen Feldes eine Deformation des Bauelements entsteht, angepaßt.

Zur Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten wird vorzugsweise eine Glasfritte mit einem hohen SiO_2 -Anteil von z. B. 39 m% verwendet, da SiO_2 eine hohe Affinität zur Keramik des PZT-Typs aufweist.

5

Bei der Zubereitung der kupferhaltigen Metallpaste wird zunächst ein Keramikpulver mit einer mittleren Korngröße von z. B. 0,4 μm in einer Dispersion mit einem Lösungsmittel fertiggestellt. Anschließend wird die Keramikpulver-

10 Dispersion in die kupferhaltige Metallpaste der oben schon angegebenen Zusammensetzung eingerührt und mit Hilfe eines Dreiwalzenwerkes homogenisiert. Die Viskosität der Metallpaste beträgt vorzugsweise zwischen 10 und 20 Pas. Nach dem Aufbringen der fertigen Metallpaste auf die Seitenflächen 15 des Piezostacks wird die Paste bei ca. 80 bis 140°C in der Luftatmosphäre getrocknet. Ferner erfolgt Entbinderung und Sintern unter erfindungsgemäß eingestellten Bedingungen, wobei einerseits die Oxidation des metallischen Kupfers und andererseits die Reduktion des PbO oder PbTiO_3 verhindert 20 werden. Dabei wird insbesondere im Hinblick auf die Auswahl der Entbinderungstemperatur und die Dauer der Entbinderung darauf geachtet, daß während des Entbinderungsprozesses aus der Metallpaste nicht nur die Binderanteile, sondern auch die Lösungsmittelreste vollständig ausgebrannt werden.

25

Da die in der Metallpaste enthaltene Glasfritte zum Teil sehr stark in die Keramik eindiffundiert und dabei in den gesinterten Keramikschichten Hohlräume hinterläßt, wird die Sintertemperatur so niedrig (z. B. 765°C) gewählt, daß das 30 Eindringen des Glaszusatzes nur im Bereich der Innenelektroden stattfindet. Mikroskopische Untersuchungen belegen, daß bei einer derart gewählten Sintertemperatur Glasanteile, vor allem Siliziumoxid, nur in einem an die Außenkontakte angrenzenden engen Bereich der Keramikschichten feststellbar sind. 35 Die Außenkontakte haften fest und lassen sich nur unter Anwendung einer großen Kraft von über 50 N vom Piezostack ablösen. Bei der gewaltsamen Ablösung der Außenkontakte wer-

den Teile des Keramikmaterials herausgebrochen, was für eine hohe Haftfestigkeit der Außenkontakte am Piezostack spricht.

Der Keramik-Anteil beträgt vorzugsweise 40 m% bezogen auf den 5 Feststoffgehalt der Metallpaste. Diese Metallpaste kann im Prinzip auch für innen liegende Elektrodenschichten verwendet werden.

Im Rahmen der Erfindung liegt es auch, in der Elektroden-10 metallisierung ein vorzugsweise chemisch aktives Keramikpulver (oder auch einen anderen chemisch aktiven Zusatzstoff), im Folgenden auch Keramikzusatz genannt, vorzusehen, das unter bestimmten Bedingungen chemisch mit dem Elektrodenmetall, dem organischen Binder, der Keramik 15 und/oder einem Reaktionsprodukt dieser reagieren bzw. bestimmte Komponenten chemisch binden kann. Ferner kann der Keramikzusatz mit der Prozeßatmosphäre reagieren, z. B. den Sauerstoff an die Prozeßatmosphäre abgeben oder umgekehrt aufnehmen, wodurch zumindest lokal bzw. vorübergehend der 20 Sauerstoffpartialdruck stabilisiert wird. Mit einem stabilen Sauerstoffpartialdruck gelingt es insbesondere, die innen liegenden Elektrodenschichten bzw. die Außenkontakte vor Oxidation und die Keramikschichten vor Reduktion zu schützen. Der Keramikpulver-Zusatz sorgt dafür, daß ein durch Prozeß-25 instabilitäten in der Elektrodenmetallisierung entstandenes Metalloxid gebunden wird, wodurch ein unerwünschtes Eindiffundieren dieses Metalloxids in die Keramikschichten vermieden wird.

30 Die Verwendung eines chemisch inerten Keramikpulvers in einer Metallpaste z. B. zur Verzögerung der Sinterung des Metalls ist an sich bekannt. Erfindungsgemäß wird das Keramikpulver jedoch als funktionelles Additiv verwendet, das chemisch aktiv ist und mit seiner Umgebung chemisch reagieren kann. Die chemische Aktivität kann z. B. auf die Bindung von 35 Pb, das bei der Sinterung aus der bleihaltigen Keramikmasse freigesetzt wird, gerichtet sein. Möglich ist es auch, daß

10

das chemisch aktive Keramikpulver eine andere Komponente der Keramikmasse insbesondere bei der Sinterung bindet oder zur Freisetzung von bestimmten Komponenten wie z. B. Sauerstoff aus der Keramikmasse oder aus dem in der Keramikmasse oder in der Metallpaste enthaltenen Binder dient. Voraussetzung ist jedoch, daß das Keramikpulver mit dem Metallanteil der Metallpaste nicht chemisch reagiert.

Im Gegensatz zu der Metallpaste, die bei den Außenelektroden verwendet wird, werden in der für die Innenelektroden-Schichten geeigneten Metallpaste vorzugsweise keine Glaszusätze verwendet. Als chemisch aktives Keramikpulver ist insbesondere $(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_2$ geeignet. Die Metallpaste kann anstelle eines chemisch aktiven Keramikpulver auch einen anderen chemisch aktiven Zusatzstoff oder zusätzlich zu dem chemisch aktiven Keramikpulver Anteile von weiteren Stoffen enthalten, z. B. BaO_2 und/oder MgO .

Der Zusatz eines Keramikpulvers bei den Innenelektroden sorgt außerdem für eine bessere Haftung zwischen der Innenelektrode und den diese umgebenden Keramiksichten, wobei durch eine feine Verteilung der Keramikpartikel zwischen den Metallpartikeln insbesondere die Sinterhalsbildung verhindert wird. Die Sinterhälse stellen eine lokale Unterbrechung der Innenelektrode dar, wobei sich die Metallisierung von der Keramiksicht löst und/oder - vor allem im Randbereich - zurückgezogen wird, so daß die Innenelektrode eine netzförmige Struktur annimmt, deren Struktur von Bauteil zu Bauteil nicht reproduzierbar ist. Es ist bekannt, daß eine homogene Innenelektrodenstruktur auch durch den Zusatz eines Edelmetalls oder einer Edelmetallelegierung erreicht werden kann. Der erfindungsgemäße Zusatz des Keramikpulvers hat demgegenüber aber einen großen Kostenvorteil.

In der Figur 2 ist in halb-logarithmischer Darstellung ein in Abhängigkeit von der Temperatur - erfindungsgemäß unter Zudosierung des Wasserdampfes - einzustellender Sauerstoff-

11

partialdruck p_{O_2} , beispielsweise gegeben durch die Kurve 3, die numerisch berechnete Gleichgewichtskurve 1 von Cu und Cu_2O und die numerisch berechnete Gleichgewichtskurve 2 von Pb und $PbTiO_3$ gezeigt.

5

Die Gleichgewichtskurve 1 gibt bei der ausgewählten Temperatur den Partialdruck von O_2 an, bei dem metallisches Cu und Cu_2O gleichzeitig existieren können. Metallisches Kupfer existiert nur bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , der den Gleichgewichtswert nicht übersteigt, d. h. unterhalb der Gleichgewichtskurve 1. Da oberhalb der Kurve 1 nur Cu_2O stabil ist, erfolgt bei einem Sauerstoffpartialdruck, der den Gleichgewichtswert bei der ausgewählten Temperatur übersteigt, eine unerwünschte Oxidation des metallischen Kupfers.

10

Die Gleichgewichtskurve 2 gibt bei der ausgewählten Temperatur den Partialdruck von O_2 an, bei dem metallisches Pb und $PbTiO_3$ gleichzeitig existieren können. $PbTiO_3$ existiert nur oberhalb der Kurve 2. Bei einem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} , der den Gleichgewichtswert bei der ausgewählten Temperatur unterschreitet, wird das in der Keramik enthaltene $PbTiO_3$ zu Pb reduziert.

20

25 Daher wird zumindest in der Entbinderungsphase eines erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung eines keramischen Vielschicht-Bauelements der Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} unter Zudosierung von Wasserdampf so eingestellt, daß er einerseits den durch die Kurve 1 definierten Maximalwert p_{max} , bei dem metallisches Kupfer noch stabil ist, nicht übersteigt, und anderseits den durch die Kurve 2 gegebenen Minimalwert p_{min} , bei dem Bleititanat noch nicht reduziert wird, nicht unterschreitet, d. h. $p_{min} < p_{O_2} < p_{max}$ bei der gegebenen Entbinderungstemperatur T_E . Der zulässige Bereich 30 zur Einstellung des Sauerstoffpartialdruckes liegt also 35 zwischen den Kurven 1 und 2.

12

Die Kurve 3 beschreibt einen je nach Temperatur und in einer feuchten Atmosphäre einzustellenden, erfindungsgemäß aufgefundenen, optimalen Sauerstoffpartialdruck. Die Menge des hinzuzufügenden Wasserdampfes kann im Prinzip aus der 5 Kurve 3 berechnet werden. Möglich ist es auch, den Abfall des Sauerstoffpartialdrucks unter Zudosierung von Wasserdampf manuell oder automatisch so zu steuern, daß die vorgegebenen Grenzwerte nicht verletzt werden.

Bezugszeichenliste

1 Kennlinie des Gleichgewichts von Cu und Cu₂O im Diagramm log{p(O₂)} gegen Temperatur

5 2 Kennlinie des Gleichgewichts von Pb und PbTiO₃ im Diagramm log{p(O₂)} gegen Temperatur

3 Kennlinie des unter Zudosierung von Wasserdampf einzustellenden Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von Temperatur

10 AK1, AK2 Außenkontakt

KS Keramikschicht

IE1 an den Außenkontakt AK1 angeschlossene Innenelektroden

IE2 an den Außenkontakt AK2 angeschlossene Innenelektroden

15 p_{O₂} Sauerstoffpartialdruck

p_{min} minimaler zulässiger Sauerstoffpartialdruck

p_{max} maximaler zulässiger Sauerstoffpartialdruck

T_E Entbinderungstemperatur

Patentansprüche

1. Keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel
alternierender Keramiksichten (KS) und als

5 Innenelektroden dienender Elektrodenschichten,
wobei die Innenelektroden (IE1, IE2) an Außenkontakte
(AK1, AK2) angeschlossen sind, welche an einander
gegenüberliegenden Außenseiten des Stapels senkrecht zu
der Schichtanordnung angeordnet sind, wobei die an
10 verschiedenen Außenkontakten angeschlossenen
Innenelektroden ineinander greifen,
wobei die Elektrodenschichten kupferhaltig sind,
dadurch gekennzeichnet, daß
die Außenkontakte (AK1, AK2) metallisches Kupfer
15 enthalten,

wobei in dem an der Grenzfläche zwischen den
Außenkontakten und den Keramiksichten anliegenden
Grenzbereich die Außenkontakte nicht oxidiert sind und
das Material der Keramiksichten nicht reduziert ist,
20 wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel 50 N
übersteigt.

2. Bauelement nach Anspruch 1,

25 bei dem die Außenkontakte (AK1, AK2) einen Keramik-Anteil
aufweisen.

3. Bauelement nach Anspruch 1 oder 2,

bei dem die Innenelektroden einen Keramik-Anteil
aufweisen.

30

4. Bauelement nach Anspruch 2 oder 3,

bei dem der Keramik-Anteil \leq 50 m% ist.

5. Bauelement nach Anspruch 4,

35 bei dem der Keramik-Anteil zwischen 10 und 50 m% liegt.

15

6. Bauelement nach einem der Ansprüche 2 bis 5,
bei dem der Keramik-Anteil Keramikpartikel mit einer
mittleren Korngröße zwischen 0,2 und 0,6 μm aufweist.
- 5 7. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
das aus keramischen Grünfolien hergestellt ist, welche
einen thermohydrolytisch abbaubaren Binder enthalten.
- 10 8. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
bei dem die Keramikschichten eine ferroelektrische
Perowskitkeramik mit der allgemeinen Zusammensetzung ABO_3
umfassen.
9. Bauelement nach Anspruch 8,
15 bei dem die Perowskit-Keramik vom PZT-Typ $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$
mit $1 \geq x \geq 0$ ist.
10. Bauelement nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
bei dem die Dicke der Außenkontakte zwischen 10 bis 20 μm
20 liegt.
11. Verfahren zur Herstellung eines Bauelements nach einem
der Ansprüche 1 bis 10,
bei dem die Entbinderung bei einer Temperatur $\leq 300^\circ\text{C}$ im
25 Stickstoffstrom unter Zudosierung von Wasserdampf
durchgeführt und dabei der Entbindungsprozeß komplett
abgeschlossen wird,
wobei der Sauerstoffpartialdruck zumindest während der
Entbinderung einen Wert p_{\min} nicht unterschreitet, bei dem
30 die Keramik reduktiv zu degradieren anfängt,
wobei der Sauerstoffpartialdruck einen Wert p_{\max} nicht
überschreitet, bei dem bei der gegebenen Temperatur das
metallische Kupfer anfängt zu oxidieren.
- 35 12. Verfahren nach Anspruch 11,
wobei p_{\min} dem Gleichgewichtspunkt von $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ entspricht,

16

wobei p_{\max} dem Gleichgewichtspunkt von Pb/PbO oder Pb/PbTiO₃ entspricht.

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12,

5 bei dem zur Herstellung von Außenkontakte eine kupferhaltige Metallpaste mit einem Kupfergehalt von > 70 m%, einer Glasfritte und einem organischen Binder verwendet wird.

10 14. Verfahren nach Anspruch 13,

bei dem als organischer Binder Acrylharzbinder verwendet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,

15 bei dem der Glasfluß im wesentlichen PbO und SiO₂ enthält.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,

bei dem die kupferhaltige Metallpaste zwischen 700 und 860°C eingebrannt wird.

20

17. Verfahren nach Anspruch 16,

bei dem die Entbinderung und das Einbrennen der kupferhaltigen Metallpaste auf einer Kupferunterlage durchgeführt wird.

25

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 17,

bei dem die kupferhaltige Metallpaste in einem Siebdruckverfahren aufgebracht wird.

30

19. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Vielschicht-Bauelements mit Keramiksichten und dazwischen liegenden Innenelektroden-Schichten,

bei dem zur Erzeugung der Keramiksichten eine Keramikmasse verwendet wird,

35

bei dem zur Erzeugung der Innenelektroden-Schichten eine Metallpaste mit einem Anteil eines chemisch aktiven Zusatzstoffs verwendet wird,

17

wobei der chemisch aktive Zusatzstoff zumindest mit einer Komponente seiner Umgebung außer dem Metallanteil der Metallpaste chemisch reagiert.

5 20. Verfahren nach Anspruch 19,

bei dem als der chemisch aktive Zusatzstoff ein chemisch aktives Keramikpulver verwendet wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20,

10 bei dem die Komponente der Umgebung ausgewählt ist aus dem Sauerstoff, zumindest einem Bestandteil der Keramikmasse und einem in der Metallpaste oder der Keramikmasse enthaltenen Binder oder Lösungsmittel.

15 22. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 21,

bei dem bleihaltige Keramikmasse verwendet wird,
bei dem infolge einer chemischen Reaktion zwischen dem chemisch aktiven Zusatzstoff und seiner Umgebung Sauerstoff freigesetzt und/oder Pb und/oder Cu gebunden wird.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 22,

bei dem als chemisch aktiver Zusatzstoff zumindest ein Zusatzstoff verwendet wird, ausgewählt aus $(Zr, Ti)O_2$, MgO und BaO_2 .

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 19 bis 23,

bei dem in der Metallpaste als Metallanteil ein unedles Metall verwendet wird.

30

25. Verfahren nach Anspruch 24,

bei dem als Metallanteil der Metallpaste Cu oder Ni verwendet wird.

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein keramisches Vielschicht-Bauelement mit einem Stapel alternierender Keramiksichten und als
5 Innenelektroden dienender kupferhaltiger Elektrodenschichten, die an Außenkontakte angeschlossen sind, sowie Verfahren zur Herstellung des Bauelements. Erfindungsgemäß enthalten die Außenkontakte metallisches Kupfer, wobei in dem an der Grenzfläche zwischen den Außenkontakten und den Keramik-
10 schichten anliegenden Grenzbereich die Außenkontakte nicht oxidiert sind und das Material der Keramiksichten nicht reduziert ist und wobei die Haftfestigkeit der Außenkontakte am Stapel den Wert von 50 N übersteigt. Erfindungsgemäß erfolgt die Entbinderung bei einer vergleichsweise niedrigen
15 Temperatur von max 300°C in einer feuchten Stickstoffatmosphäre.

Figur 1

P2003,0661

1/1

FIG 1

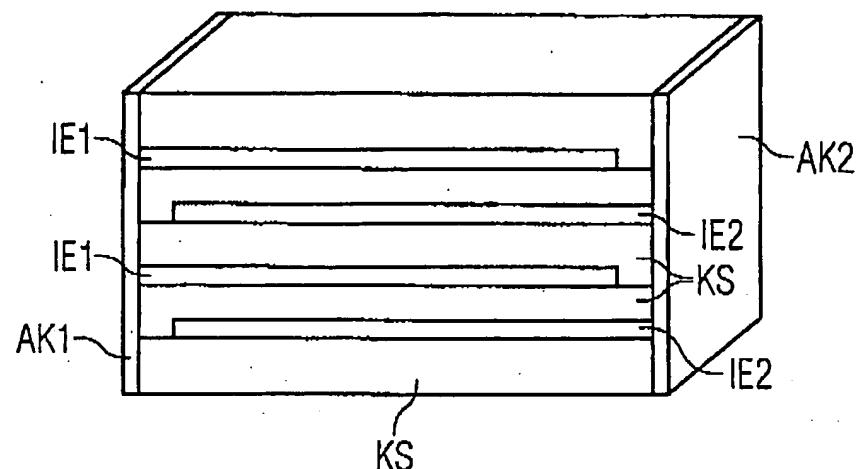


FIG 2

